

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-293801**

(43)Date of publication of application : **21.10.1994**

(51)Int.Cl.

C08B 37/08

(21)Application number : **05-116301** (71)Applicant : **NIPPON SUISAN KAISHA LTD**

KYOWA TECHNOS:KK

(22)Date of filing : **07.04.1993** (72)Inventor : **KORIYAMA TAKESHI**
TSUJIMURA TETSUZO

(54) CHITOSAN EXHIBITING WATER-SOLUBILITY EVEN IN ALKALINE REGION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To safely produce low-molecular chitosan soluble in water even in an alkaline region and having a low degree of dispersion while reducing formation of water-insoluble chitosan as a by-product by dissolving chitosan in an acid and reacting a specified amount of H₂O₂ therewith.

CONSTITUTION: The objective material is produced by dissolving chitosan (preferably deacetylated in a ratio of $\geq 60\%$) in an acid (preferably hydrochloric acid, acetic acid, etc.) preferably in a concentration of 1 to 30wt.%, adding hydrogen peroxide to the resultant solution in an amount of 20 to 50wt.% based on chitosan to react hydrogen peroxide with the solution preferably at 40 to 60°C. In addition, an acid or hydrogen peroxide is added preferably after initially dispersing chitosan in water so as to more quickly and uniformly disperse chitosan. The termination of the reaction carried out by adjusting pH to the alkaline side using NaOH, etc., is preferable from the viewpoint of decomposition of the residual peroxide and formation of chitosan having free amino groups.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293801

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月21日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 B 37/08

識別記号

庁内整理番号

A 7433-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 書面 (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平5-116301

(22)出願日 平成 5 年(1993) 4 月 7 日

(71)出願人 000004189

日本水産株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 2 号

(71)出願人 593075544

株式会社共和テクノス

千葉県山武郡芝山町小池2759- 3

(72)発明者 郡山 剛

千葉県山武郡芝山町小池2759- 3 株式会
社共和テクノス内

(72)発明者 辻村 鉄蔵

千葉県山武郡芝山町小池2759- 3 株式会
社共和テクノス内

(74)代理人 弁理士 須藤 阿佐子

(54)【発明の名称】 アルカリ域でも水溶解性を示すキトサン及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 アルカリ域でも水溶解性を示す、分散度が狭い、低分子量のキトサン及びその製造方法の提供。

【構成】 アルカリ域でも水溶解性を示す、分散度が狭い、低分子量のキトサン。好ましくはアルカリ域でも水溶解性を示す、平均分子量4000～6000、分散度が1.10±0.5のキトサン。キトサンを酸に溶解し、キトサンの20～50重量%の過酸化水素を添加して製造する。原料キトサンはキチンを部分又は完全に脱アセチル化したものであり、その脱アセチル化度は問題としないが酸に解ける程度である60%以上に脱アセチル化していることが好ましい。

【効果】 水溶性を利用して食品、化粧品、植物用肥料、飼料に用いるのに適した水溶性キトサンを提供することができる。安全で、水不溶のキトサンの副生が少ない製造物が得られ製造方法を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ域でも水溶解性を示す、分散度が狭い、低分子量のキトサン。

【請求項2】 低分子量が平均分子量2000～10000である請求項1記載のキトサン。

【請求項3】 低分子量が平均分子量4000～6000であり、分散度が 1.10 ± 0.5 である請求項1記載のキトサン。

【請求項4】 キトサンを酸に溶解し、キトサンの20～50重量%以上の過酸化水素を添加して反応させ、アルカリ域でも水溶解性を示す分散度が狭い低分子量のキトサンを製造することを特徴とするキトサンの製造方法。

【請求項5】 低分子量が平均分子量2000～10000である請求項4記載のキトサンの製造方法。

【請求項6】 低分子量が平均分子量4000～6000であり、分散度が 1.10 ± 0.5 である請求項4記載のキトサンの製造方法。

【請求項7】 非水溶性キトサンの副生する割合が少ない請求項4、請求項5又は請求項6記載のキトサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ域でも水溶解性を示す、分散度が狭い、低分子量のキトサン及びその製造方法に関する。詳細には、本発明は、アルカリ域でも水溶解性を示す、分散度が狭い、平均分子量2000～10000のキトサン及びその製造方法に関する。さらに詳細には、本発明は、アルカリ域でも水溶解性を示す、分散度が 1.10 ± 0.5 、平均分子量4000～6000のキトサン及びその製造方法に関する。本発明のキトサンは、その水溶性を利用して食品、化粧品、植物用肥料、飼料に用いるのに適している。

【0002】

【従来の技術】キトサンは抗菌性、保湿性、植物成長促進作用といった作用効果を有するが、水溶性にするために酸との塩を形成しなければならない、即ち酸性側でなければ水に溶けないといった点がある。また、キトサンのオリゴマー（グルコサミン 6量体）は抗菌活性、抗ガン活性を持つが重合度の低い2糖、3糖ではその効果は低いといわれている。これらのことからキトサンを水溶性にすること、並びに、6量体以上の比較的平均分子量の高い重合度のオリゴマーを得ることが望まれている。

【0003】キトサンを水溶性にする方法としては①亜硝酸塩による方法（特開昭62-184002）②過酢酸による方法（特開平2-41301）③過酸化水素による方法（特開平2-22301）④キトサナーゼ、セルラーゼ等の酵素を用いる方法があるが、①では亜硝酸塩による脱窒素が問題であり調製されたキトサンの窒素

量が減少するし、②では反応時に有毒な刺激性ガスが発生しこのガスを消去する必要があり、③では固体（キトサン）と液体の反応であり、しかも完全な水溶性にするためには多量の過酸化水素と高温を必要とし、収率も低く、そして、④では主成分が単糖、2糖を主体とするオリゴマーであり、また、酵素の除去やコストも問題である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような技術的背景の下、本発明は、アルカリ域でも水溶解性を示す、分散度が狭い、低分子量のキトサンを提供することを目的とする。さらに本発明は、安全で、水不溶のキトサンの副生が少なく、しかも、アルカリ域でも水溶解性を示す、分散度が狭い、低分子量のキトサンを製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明で用いるキトサンはキチンを部分又は完全に脱アセチル化したものであり、その脱アセチル化度は問題としないが酸に溶ける程度である60%以上に脱アセチル化していることが好ましい。平均分子量にも制限はない。反応液中のキトサン濃度も限定されないが、キトサンを均一に溶解させることから1～60%、好ましくは1～30%である。

【0006】反応に用いる酸はキトサンを溶解するものならば何でもよく塩酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、アスコルビン酸等が好ましい。酸濃度はキトサンのアミノ基に対して50%以上あれば問題ない。反応に用いる過酸化水素の濃度は20%以上であれば問題ないが20%未満では反応に時間がかかるうえに反応液中の非水溶部の割合が大きく中和後の分離がスムーズに行えない。又、着色も大である。50%以上だと反応後に残存する過酸化水素が多く、過酸化水素が無駄になると共に中和時に激しい発泡を伴う。好ましくは25～40%である。

【0007】キトサン、酸、過酸化水素、水の投入順序は特に限定されないが、より早く均一にキトサンを分散させる為に最初水にキトサンを分散させた後に酸又は過酸化水素を添加するのが好ましい。反応は低温でも進行するが30℃以下だと長時間を必要とし、又必要とする過酸化水素も多くなり、しかも反応液中の非水溶部が多く、操作性、経済性から実際的ではない。65℃以上だと短時間で済むが同時に副反応も進み、できた水溶性キトサンが褐色を帯びてくる。これらのことから反応は40℃～60℃の間で行うことが好ましい。

【0008】反応の停止は、水で過酸化水素濃度を20%以下にする、温度を30℃以下にする等があげられるが、水酸化ナトリウム等でpHをアルカリ側（pH>9）にすると、残存過酸化水素が分解し、しかもキトサンのアミノ基が塩の形からフリーの形になるため最も好ましい。過剰のアルカリは中和又は透析することにより

除去できる。中和で生じた塩は透析を行うことで除去できる。反応液を中性にする（アミノ基をフリーにする）ことにより少量の水不溶キトサンが析出するが、これは遠心、ろ過等により固液分離して除去し完全な水溶性キトサンを得る。この水溶性キトサンはこのまま溶液として出荷することもできるが濃縮、乾燥、噴霧乾燥、凍結乾燥、溶剤分別乾燥により粉体として出荷することも可能であり、目的に応じて製品形態は選べる。

【0009】

【実施例】実施例で本発明を説明する。

実施例 1

キトサン（1%粘度12cps）20gをとり、180mlの水を加える。水浴中にて攪拌下（150rpm）50℃まで加温し、35%過酸化水素水13.7g及び酢酸4gを加える。これはキトサンに対し過酸化水素割合24.0%に相当する。50℃に保ちつつ攪拌下18時間反応させる。この反応液を水酸化ナトリウムによりpH10に調製した後、5℃に18時間放置する。遠心（2000rpm×15min）により上清と沈殿に分け、上清部を流水下にて3日透析する。透析終了した透析内液をエバポレーターにて20mlまで濃縮し、この濃縮液を400mlのアセトンに滴下し、析出した沈殿を東洋ろ紙No. 2にろ取後乾燥し、淡黄色の水溶性キトサン10.6gを得た。この水溶性キトサン5gを30mlの水に溶解させたところ完全に溶解し、そのpHは7.1であった。また、水溶性キトサンの分子量をゲル濾過法〔カラム：Asahipak GS-320、移動相：0.1M酢酸、0.1M酢酸ナトリウム、流速：0.6ml/min、カラム温度：55℃、検出器：示差屈折計（株）TOSO RI-8）、分子量標準：プルラン、HPLC装置：（株）TOSO HLC-803D、記録計：（株）SIC クロマトコーダー11（GPCカートリッジ030538-V1）〕で測定したところ、数平均分子量5084、重量平均分子量5602、分散度1.10であった。中和後の沈殿には50mlの水を加え、遠心分離（2000rpm×15min）の操作を2回繰り返し、残った沈殿を乾燥し、750mgの水不溶キトサンを得た。原料キトサンに対する水溶性キトサンと水不溶性キトサンの収率は各々53%、3.8%であった。

【0010】実施例 2

反応温度を60℃にした他は実施例1の通り行い、12

時間の反応時間で黄褐色の水溶性キトサン12.1g、水不溶性キトサン70mgを得た。各々の収率は60.5%、0.35%であった。

【0011】実施例 3

100l反応容器にキトサン（0.5%粘度、110cps）15kgをとり、80lの水を加え、攪拌下電熱器により50℃まで加温し35%過酸化水素14.0kg、酢酸3kgを加える（対キトサン過酸化水素濃度32.7%）。50℃に保ちつつ攪拌下10時間反応させる。この反応液を水酸化ナトリウムにてpH10に調製した後、室温にて18時間放置する。シャープレス遠心機（25000rpm）にて不溶部（水不溶キトサン）を除去後、電気透析（セlemiオン電気透析器旭硝子製形式DS-II I）にかけた。1時間後電圧40V電流1Aとなった時点で終了し62kgの反応脱塩液を得た。この脱塩液の水溶性キトサンの割合は12.2%であった。この分析値を基に水溶性キトサンの収率を求めると、50.4%となった。尚、シャープレス遠心機内部に残った不溶部を乾燥したところ350gであり、収率は2.3%であった。

【0012】比較例 1

35%過酸化水素水を6.5gにした他は全て実施例1に準じて行った（対キトサン過酸化水素濃度11.4%）。反応16時間では、中和時にpH5.5を過ぎた点から不溶部が多く析出し全体がゲル状になった。水溶性キトサンの収量は820mg（対キトサン4.1%）不溶部の割合は17.9g（対キトサン89.5%）であった。

【0013】比較例 2

反応時間を48時間にした他は全て比較例1に準じて行った。中和時にpH5.5を過ぎた点から不溶部に多く析出し全体に粘性がでてきた。水溶性キトサンの収量は2.3g（対キトサン6.5%）不溶部の割合は15.5g（対キトサン77.5%）であった。

【0014】

【発明の効果】本発明は、アルカリ域でも水溶解性を示す、分散度が狭い、低分子量のキトサン及びその製造方法を提供することができる。本発明のキトサンは、その水溶性を利用して食品、化粧品、植物用肥料、飼料に用いるのに適している。本発明の製造方法は安全で、水不溶のキトサンの副生が少ないという利点がある。